„Stereochemie vicinaler Glykole“

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät Sekt. II
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt: am 12. Mai 1926

von

Otto Rebel

München 1927

Druck der Graphischen Kunstanstalt Jos. C. Huber, Diessen vor München.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Privatdozenten Dr. R. Kuhn,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei der Ausführung in freundlichster Weise jederzeit unterstützte,

Herrn Geheimer Rat Prof. Dr. R. Willstätter

und

Herrn Geheimer Rat Prof. Dr. H. Wieland

spreche ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0101

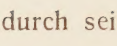
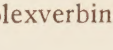
I. Bestimmungsmethoden.

Um Reaktionsvorgänge gewisser organischer Verbindungen besser verstehen zu lernen, ist es unerläßlich, sich den Bau des Moleküls räumlich vorzustellen. Das gilt unter anderem auch für die Körper, die Hydroxylgruppen enthalten. Ideal ist jene Strukturformel, die es gestattet, aus der den Atomgruppen zugewiesenen räumlichen Lage auf alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Körpers folgerichtig zu schließen. Van't Hoff hat 1875 geschrieben [1]: „Ich weise der Maleinsäure diejenige der beiden räumlichen Formeln zu, bei welcher die zwei Carboxylgruppen benachbart sind, denn es ist klar, daß eben diese Nachbarschaft verantwortlich ist für die leichte Bildung eines Anhydrids".

Dieser Satz wurde auf alle anderen ringbildenden und ringöffnenden Reaktionen angewendet und so zur Grundlage gemacht für die chemischen Methoden räumlicher Konfigurationsbestimmung. So lassen sich z. B. 1,2 Glykole auffassen als Körper, die beim Hydratisieren einer Äthylenoxydbrücke entstehen, d. h. durch Öffnen des Dreirings.

Auf Grund aller Reaktionen, die bislang angewendet werden, um bei den Glykolen die räumliche Lage der Hydroxylgruppen zu erforschen, lassen sich die Glykole gliedern in solche mit „günstiger" und solche mit „ungünstiger" Lage der Hydroxylgruppen, bezogen auf die Ringbildung. Der Ausdruck „günstig" stammt von Böeseken, der damit jene räumliche Stellung bezeichnet, bei der seiner Ansicht nach die Hydroxyl-tragenden C-Atome sowie die Hydroxyle in einer Ebene oder nahezu in einer Ebene

[1]) Brief an Buys-Ballot, 1875.

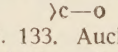
liegen. Dadurch seien sie befähigt mit H_3BO_3 [2]) folgende Komplexverbindung einzugehen:  , sowie mit Aceton diese Wasserdampf-flüchtige Verbindung zu liefern: 

In einer Reihe von Arbeiten konnten J. Böeseken und P. H. Hermans [4]) für die meisten Dioxyverbindungen, in denen die Hydroxylgruppen „günstig" stehen, in Gegenwart von Borsäure Leitfähigkeitserhöhung nachweisen. Außerdem entsteht bei solch günstiger Stellung durch Einwirken von Aceton eine Wasserdampf-flüchtige Verbindung. Beides zeigt sich besonders an cis-Glykolen, die bei starrer Anordnung keine Drehung um irgend eine ihrer C—C-Achsen erlauben. So z. B. beim Cyclopentandiol [5]). Dagegen bei beiden isomeren 1,2 Cyclohexandiolen und den vier isomeren Tetrahydronaphtalindiolen [6]) erhöht sich in keinem Fall die Leitfähigkeit der Borsäure, obwohl solches im Fall der gleichgerichteten und demgemäß als „günstig" zu bezeichnenden Stellungen theoretisch der Fall sein sollte.

Da nun trotzdem diese Reaktion, wie gesagt, in Wirklichkeit nicht eintritt, muß im Sechsring eine freie Dreh-

---

[2]) Magnanini prüfte zuerst eine Reihe Hydroxyl-haltiger Körper auf Erhöhung der Leitfähigkeit der Borsäure, Z. physik. Chem. 6_{58}. Gazz. chim ital. $20_{441, 448, 453}$ $21_{134, 215}$, $\mathbf{22}_{541}$, 23_{97}.

[3]) I. H. van't Hoff nahm an, daß sich mit Borsäure ein Fünfring, oder bei 1,3 Glykolen ein Sechsring bilde  , siehe Lagerung der Atome im Raum, 2. Auflage, S. 133. Auch die 1,3 Glykole erhöhen die Leitfähigkeit der Borsäure. B 55_{3758}, Rec 41_{722}. (1922.)

[4]) Vor allem P. H. Hermans, Z. physik. Chem. 113_{339} (1924), Rec. 40_{553} (1921). B 46_{26}. B 56_{2411}, Rec. 30_{392}, $34_{96, 272}$; 279 $35_{212, 369}$, 36_{167}, $37_{130, 144, 162, 165, 179, 184}$, $39_{178, 188}$ 187, 40_{568} 574 578, 41_{199} 778 42_{745} (1923).

[5]) Z. physik. Chem. 113_{339} (1924).

[6]) Derx, Rec. 41_{312} (1922).

barkeit der Hydroxylgruppen vorhanden sein. Freie Drehbarkeit ist denkbar, wenn der Ring spannungsfrei, also wellig gebaut ist. [7])

Beim 1,2-Cycloheptandiol wiederum, dessen Ring ebenfalls spannungsfrei gedacht werden kann, tritt nun aber gerade das Gegenteil ein. Hier ermöglicht die freie Drehbarkeit, in beiden Fällen für cis und trans, bei Zusatz von Borsäure die Bildung einer Komplexsäure (s. unten), die ihrerseits die Leitfähigkeit erhöht.

Aus dem gleichen Grunde bilden sich auch in beiden Fällen mit Aceton wasserdampfflüchtige Verbindungen. [8])

Die Trans-Verbindung unterscheidet sich von der Cis-Verbindung nur durch eine geringere Leitfähigkeitserhöhung.

Kurz gefaßt:

1. beim cis-Cyclopentandiol keine Drehbarkeit der C—C-Achsen. Bildung eines Borsäure-Komplexes. Bildung der Wasserdampf-flüchtigen Acetonverbindung.

---

[7]) A. v. Baeyer teilt auf Grund seiner Spannungstheorie allen alizyklischen Verbindungen eine ebene Form des Ringes zu. So auch dem Hexamethylen. Ann. Chem. Pharm. 245_{128} (1888), 258_{156} (1890). Er sagt: „Daß die Atome im Hexamethylenring so geordnet sind, wie die Kekule'schen Modelle es verlangen, d. h., daß diejenige räumliche Lagerung der Atome vorhanden ist, welche einem Minimum der Ablenkung der Valenzrichtungen entspricht". Sachse hat diese Annahme einer mathematischen Untersuchung unterworfen und gefunden, daß zwar für die tri- tetra- und pentamethylene A. v. Baeyers Annahme der Lagerung in einer Ebene zutrifft, nicht aber für das Hexamethylen. Für dieses stellte Sachse zwei Hauptformen auf, die vollkommen spannungsfrei sind. In guter Übereinstimmung zur spannungsfreien Anordnung stehen die thermodynamischen Daten von Hückel B 53_{1277} (1920). Ist der Ring so gebaut, wie es sich Sachse vorstellt, so müssen die Substituenten im Raum frei drehbar sein. Eine Stütze für diese Ansicht bildet auch der oben besprochene Befund von Derx: Das Fehlen einer Leitfähigkeitserhöhung bei beiden 1,2 Cyklohexandiolen. — Die Einwände gegen das Sachsesche Modell, nämlich das Fehlen der, nach dieser Theorie geforderten Isomeren (siehe O. Aschan, Chemie der alizykl. Verbindungen, Braunschweig 1905, S. 327—333) fallen mit der Annahme, daß hier nur dynamische Isomerie vorhanden sein kann. Derx, Rec. 41_{314} (1922).

[8]) H. G. Derx, Rec. 41_{312} (1922), Rec. 40_{529} (1921), B. 21_{2530}, 23_{1363} (1890).

2. Bei den beiden 1,2-Cyclohexandiolen freie Drehbarkeit. Keine Borsäure-Komplexe.
   Bei der cis-Form Acetonverbindung.
3. Bei den Cycloheptandiolen freie Drehbarkeit. Borsäure-Komplexe sowohl bei cis wie trans.

Zu all diesen Schwierigkeiten der Erklärung kommen noch weitere:

Bei der Bestimmung der Stellung der Hydroxylgruppen nach der Borsäure-Methode wird die Leitfähigkeit der entstandenen Komplexsäure, d.h. die Ionen-Konzentration des Gleichgewichts, gemessen: Komplexsäure = Komplex Anion + $H^{\bullet}$.

Gesucht wird aber jene Menge der Dioxyverbindung, die auf Grund der räumlichen Lage ihrer Hydroxylgruppen befähigt ist, mit Borsäure eine Komplexverbindung einzugehen. Diese Menge steht aber ihrerseits in einem Gleichgewicht mit ihrem Stereoisomeren, bei dem die Stellung der Hydroxylgruppen nicht erlaubt, mit Borsäure eine Komplexverbindung einzugehen.

Und zwischen die genannten beiden Gleichgewichte schiebt sich nun ein drittes ein, nämlich: Diol günstig + Borsäure = Komplexsäure + Wasser.[9])

Die 3 Gleichgewichte lauten:

I Diol günstig = Diol ungünstig.

II Diol günstig + Borsäure = Komplexsäure + Wasser.

III Komplexsäure = Komplex Anion + $H^{\bullet}$.

Das Gleichgewicht I läßt sich demnach nur bestimmen auf dem Umweg über die Messung des Gleichgewichtes III. Dabei ist aber das Gleichgewicht II völlig unbekannt.[10]) Da dieses Gleichgewicht unbekannt bleibt, muß man mit Rückschlüssen sogar qualitativer Art sehr vorsichtig sein. Zudem

[9]) Hier entsteht vor der Komplexsäure noch eine andere Verbindung der Borsäure mit dem Diol günstig; wahrscheinlich eine Monodiolborsäure mit dreiwertigen Bor. P. H. Hermans, Dissertation Delft 1924.

[10]) Siehe Anmerkung 9.

ist es beim Vergleich zweier Glykole nicht unbedingt erlaubt, auf Grund unterschiedlicher Veränderung der Borsäure-Leitfähigkeit auf eine verschiedene Lage des Gleichgewichtes „Diol günstig = Diol ungünstig" zu schließen. Denn das Gleichgewicht II bestimmt das dritte Gleichgewicht, das gemessen wird. Sind nun bei zwei zu vergleichenden Diolen die mittleren Gleichgewichtskonstanten sehr verschieden, so ergibt sich ohne weiteres die Unmöglichkeit eines Vergleiches. Nur bei sehr ähnlichen Körpern, also bei stereoisomeren, kann man annähernde Gleichheit dieser Konstanten erwarten. Notwendig ist diese Gleichheit selbstverständlich nicht.

Tritt keine Leitfähigkeits-Erhöhung ein und bildet sich keine Acetonverbindung, so wird eine ungünstige Stellung der OH-Gruppen angenommen. Aber einen positiven Beweis hiefür gibt es nicht.

Aus dieser kritischen Betrachtung der Borsäuremethode erhellt zur Genüge, wie schwer es ist, endgültige Klarheit zu erhalten. So sagt Hermans selbst: „Obgleich man überzeugt sein darf, daß diese Erscheinungen beeinflußt werden von sterischen Erscheinungen, so sieht man doch, welch große Schwierigkeiten sich entgegenstellen. Nur mit Hilfe schon auf anderem Weg errungener Vorstellungen ist es möglich, in besonders günstigen Fällen etwas über die feineren Konfigurationsunterschiede und die intramolekularen Kräfte zu erfahren".

Die andere Möglichkeit, Konfigurationsunterschiede zu erfassen, beruht auf der optischen Aktivität. Im Gegensatz zur eben behandelten chemischen Methode, die aus Reaktionsannahmen Schlüsse zieht, behandelt diese rein physikalische Methode die aus der tatsächlichen Raumlage der Atomgruppen sich ergebenden Folgerungen. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist das Vorhandensein von mindestens einem asymmetrischen C-Atom,

oder von Asymmetrie im Molekül[11]). Die Theorie vom Zusammenhang des asymmetrischen C-Atoms mit der optischen Aktivität ist bewiesen durch die Übereinstimmung der tatsächlichen gefundenen optischen Aktivität mit der theoretisch verlangten und durch die Unmöglichkeit, eine als inaktiv zu bezeichnende Substanz in aktive Spaltprodukte zu zerlegen.

Aber auch diese Konfigurationsbestimmung ist nicht immer streng eindeutig. Kennt man von einem Körper mit zwei asymmetrischen C-Atomen, der nach der Theorie optisch aktiv sein müßte, nur eine Form und läßt sich diese Form nicht spalten, so kann nur unter Vorbehalt des Irrtums angenommen werden, die inaktive Substanz liege vor. Es ist nämlich immerhin noch möglich, daß ein Ausbleiben der optischen Aktivität nur zurückzuführen ist auf die unzulänglichen Spaltungsmethoden, die eine Zerlegung in die aktiven Komponenten nicht ermöglichen.

Den gleichen Nachteil zeigt auch die dritte mögliche Methode, die Enzymatische. Hat man wirklich Pilze gefunden, die auf dem zu untersuchenden Substrat weiter leben können, so entscheidet das Nicht-Auftreten einer aktiven Komponente doch noch nicht, ob eine inaktive Substanz vorliegt, da auch hier die Spaltung versagen kann. Aus diesen Gründen haben wir uns entschlossen, einen ganz anderen Weg einzuschlagen, einen Weg, der unbedingt ein positives Resultat ergeben muß. Er führt über besonders gewählte Beispiele zum Ziel. Die betreffenden Substanzen müssen sich in stereochemisch gut bekannte Körper überführen lassen. Die Überführungsreaktionen dürfen aber auf

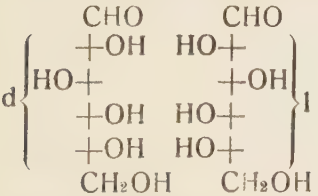
[11]) Pasteur spricht sich in Bezug auf die Atomanordnungen der aktiven Weinsäuren dahin aus: „daß wir es (in ihnen) mit einer asymmetrischen Anordnung zu tun haben, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können". Siehe O. Aschan, Chemie der azyklischen Verbindungen. Braunschweig 1905, Seite 342. — Körper, die enantiomorphe Molekülkonfiguration besitzen, können optische Aktivität aufweisen, ohne ein asymmetrisches C-Atom im Molekül zu haben. S. W. H. Perkin, W. F. Pope, O. Wallach, A 371_{180}. Bouveault Bull. soc. chem. 3 11_{148} (1894).

die räumliche Anordnung keine stellungsändernden Einflüsse ausüben[12]). Wir wählten deshalb symmetrische Glykole vom Typ: R CH = CH — CH — CH — CH = CHR.
OH OH

Bei diesen Glykolen muß sich mit Hilfe von Oxydationsmitteln die Doppelbindung sprengen lassen. Das mittlere, zwei Hydroxyl tragende Spaltstück läßt sich dann mit Hilfe weiterer Oxydationsmittel zu einer Dicarbonsäure oxydieren. Diese Dicarbonsäure kann aber nur eine Weinsäure sein. Die Weinsäuren sind stereochemisch vollkommen bekannt. Somit muß der Nachweis, ob Traubensäure[13]) oder Mesoweinsäure entsteht, die räumliche Lage der Hydroxylgruppen eindeutig bestimmen lassen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die zweite oben gestellte Bedingung erfüllt ist: Die Überführungsreaktionen dürfen auf die räumlichen Anordnungen keine stellungsändernden Einflüsse ausüben. (S. Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Glykole. (Seite 13.)

II. Wahl des Systems.

Emil Fischer wählte auf Grund theoretischer Überlegungen zwei Formeln für die d- und l-Glucose und wies aus rein formalen Gründen der d-Glucose jene Konfiguration zu, bei der die Hydroxylgruppe am C-Atom 2 rechts steht:



[12]) Sonst würden die später daraus gezogenen Schlüsse Fehlschlüsse sein.

[13]) Da das betreffende Glykol synthetisch dargestellt wurde, fällt die Möglichkeit reiner aktiver Säuren fort.

Durch Umwandlungen und Abbau-Reaktionen gelangte Emil Fischer später über die d-Rhamnose zur d-Weinsäure [14]), die heute bei vielen stereo-chemischen Untersuchungen im Mittelpunkt der Beweisführung steht.

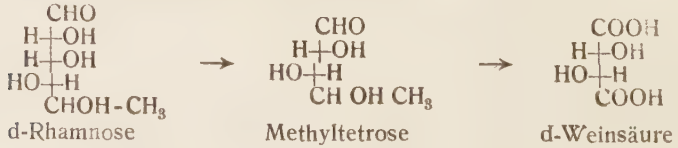
Um für diese theoretisch gewählten Formelbilder eine experimentelle Stütze zu erbringen, wählten wir einen Körper, der zwei, ihrer Lage nach vermutlich bestimmbare Hydroxylgruppen besitzt und außerdem die Gewähr zu geben schien, einer Umwandlung in eine Aldose keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegen zu setzen.

Die Bedingungen führten zwangsläufig zu einem Glykol, das aus sechs C-Atomen besteht und außerdem zwei Doppelbindungen besitzt, die es gestatten, das Glykol überzuführen in einen Hexit, das ist in die Vorstufe der Aldose. Drittens war es zur Erfassung der räumlichen Lage der Hydroxylgruppen notwendig, das Glykol überführen zu können in einen stereo-chemisch gut bekannten Körper.

Alle diese Bedingungen sind erfüllt beim Divinylglykol, einem Glykol, das sechs C-Atome enthält, zwei Doppelbindungen besitzt, also vier Hydroxylgruppen aufzunehmen vermag und bei dem die Hydroxylgruppen-Stellung durch Überführung in eine Weinsäure eindeutig festgelegt werden kann.

Geeignet als Prüfsubstanz für die Zuckerformeln ist dieser Körper aber nur dann, wenn es gelingt, ihn bei einer bestimmten Art der Herstellung stereo-chemisch rein zu bekommen d. h. entweder in inaktiven oder in der racemischen Form [15]). Der Beweis für die räumliche Lage der Hydroxylgruppen muß ein unbedingt zuverlässiger sein.

[14]) Der d-Rhamnose entspricht bezogen auf die d-Glukose folgende Raumformel:



d-Rhamnose — Methyltetrose — d-Weinsäure

[15]) Er besitzt ja zwei asymmetrische C-Atome.

Beim Abbau des Moleküls mit Ozon muß sich für den Fall der racemischen Form Traubensäure bilden, während aus der inaktiven Form des Divinylglykols die inaktive Weinsäure, d. i. die Mesoweinsäure, zu erwarten ist. Eine Unterscheidung dieser beiden Säuren ist sehr einfach. Man hat nur die Calcium-Salze darzustellen. Diese unterscheiden sich einwandfrei schon im mikroskopischen Bild [16]). Außerdem besitzen sie verschiedene Mengen Kristall-Wasser, dessen Bestimmung erkennen läßt, welche der beiden Formen vorliegt.

III. Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Glykole.

Bevor ich auf die Einwirkung von Ozon auf Divinylglykol im Speziellen eingehe, muß ich allgemein die Behandlung der Glykole mit Ozon besprechen, weil bis jetzt solche Reaktionen noch nicht untersucht wurden.

Zur Erforschung der räumlichen Lage der Hydroxylgruppen ist die Eigenschaft des Ozons, die Doppelbindung nicht zu verschieben, für sich allein ungenügend. Dagegen genügt sie für strukturchemische Zwecke. Um nun das Ozon für eine derartige stereochemische Erforschung einwandfrei verwenden zu dürfen, war vor allem festzustellen, wie es auf aktive Dioxyverbindungen einwirkt. Zu diesem Zwecke wählte ich d-Weinsäure. In gleicher Weise wie bei den eigentlichen Spaltungsversuchen (siehe Seite 35) ließ ich Ozon auf eine in Eisessig gelöste d-Weinsäure einwirken und berechnete ihr $\left[\alpha\right]_D$. Zum Vergleich diente die $\left[\alpha\right]_D$ Bestimmung einer gleich konzentrierten Lösung von d-Weinsäure in Eisessig. Das $\left[\alpha\right]_D$ war das gleiche. Mit dieser Feststellung ist bewiesen, daß eine nachträgliche sekundäre

[16]) A. F. Hollemann Rec. 17_{75} 227 (1898).

Umwandlung II. Art nicht stattfindet. Damit ist aber immer noch nicht einwandfrei erwiesen, daß sich das Ozon zur Erforschung der räumlichen Lage der Hydroxylgruppen eignet. Zwar ist man im Stande, mit diesem Beweismaterial zum mindesten hinsichtlich fertig gebildeter Körper den Einwand zu widerlegen, das Ozon könnte hierbei möglicher Weise Umlagerungen bewirken. Das Gespenst der sekundären Umlagerung erster Art, gegen das chemische Methoden machtlos zu sein pflegen, ist auch in diesem Fall durch das Experiment nicht zu vertreiben. Als Ausweg erschien folgendes: Lassen sich symmetrische ungesättigte Glykole finden, von denen unter gleichen Bedingungen mit Ozon und Brom behandelt die einen Traubensäure, die anderen Mesoweinsäure bilden, so ist sekundäre Umlagerung zweiter Art mit Bestimmtheit, eine solche erster Art mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Da ich solche Glykole in der Tat gefunden habe, wird man meinen Konfigurations-Beweisen erhebliche Sicherheit beimessen dürfen.

Zuerst untersuchte ich das Divinylglykol, aus dessen Verhalten gegen Pilze, das von Le Bel untersucht wurde, Griner[17]) auf eine inaktive d. h. der Mesoweinsäure entsprechende Konfiguration geschlossen hat. Einem negativen Spaltungsversuch kann aber nur bedingter Wert beigemessen werden. Als Spaltprodukt des Divinylglykols habe ich nach Behandlung mittels Ozon und Brom Mesoweinsäure erhalten.

Ein Homologes des Divinylglykoles, das Hydrocinnamoin, ergab bei gleicher Behandlung ebenfalls Mesoweinsäure.

Dipropenylglykol jedoch lieferte Traubensäure.

Aus dieser Verschiedenheit kann zwar nicht absolut sicher aber doch mit sehr großer Wahrscheinlichkeit in diesen Fällen auf das Unterbleiben auch einer sekundären Um-

[17]) Ann. Chim. Phys. 26_{369} (1892).

lagerung erster Art geschlossen werden. Damit erweist sich die Ozon-Methode als durchaus geeignet, die räumliche Lage der Hydroxylgruppen zu erforschen. Dabei ist hervorzuheben, daß Brom keine Umlagerung hervorruft, weil nach den obigen Ausführungen das vom Ozon Gesagte auch für Brom gelten muß.

Die Wahl des Lösungsmittels ist von größter Bedeutung. Zuerst verwendete ich Chloroform. Doch bildeten sich hier Gallerten, die beim Verkochen oxydieren und auf Zusatz von Calciumchlorid und Ammoniak keine definierbaren Produkte lieferten. Das gleiche gilt für Chloräthyl. Außerdem ist lästig, daß sich bei beiden Lösungsmitteln die brombeständigen [18]) Endprodukte der Ozonisation sehr schwer, manchmal überhaupt nicht bilden.

Das geeignetste Lösungsmittel für die Ozonisierung von Glykolen ist nach meinen Erfahrungen Eisessig.

In der weitaus kürzesten Zeit bilden sich hier die brombeständigen Ozonide, die beim Verkochen [19]) in Eisessig und beim Oxydieren mit Brom auf Zusatz von Calciumchlorid und Ammoniak schöne kristalline Fällungen geben. Zum großen Unterschied von den anderen Lösungsmitteln bleiben die Ozonide der Glykole in Eisessig vollkommen gelöst, eine Eigenschaft, die auch bei Ozoniden anderer Substanzen beobachtet wurde. Auf Grund dieser großen Löslichkeit und auch wegen der leichten Spaltbarkeit des Ozonids nimmt H. Staudinger an, es bilde sich bei Verwendung

[18]) Das Ende der Einwirkung von Ozon auf eine ungesättigte Verbindung war dann erreicht, wenn auf Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Lösung von Brom in Eisessig zu einem ccm der Versuchslösung die Farbe bestehen blieb.

[19]) Ein weiterer Vorteil der Verwendung des Eisessigs: Man braucht nicht erst das Lösungsmittel zu verdampfen und erspart demgemäß das Lösen des gallertigen Ozonides in Eisessig. Auch kann wegen des in Vergleich zu anderen Lösungsmitteln geringen Dampfdruckes eine Ozonisierung in Eisessig längere Zeit unbeobachtet gelassen werden.

von Eisessig das monomere Isoozonid[20]), das wegen der Trennung seiner C—C-Bindung leichter spaltbar sein muß als es die Polyozonide sind, die sich als Gallerten aus den Lösungen abscheiden. Bei diesen ist eben die C—C-Bindung noch vorhanden.

Ich glaube, in dem speziellen Fall der Einwirkung von Ozon auf Glykole zeigt der Eisessig noch besondere Vorteile gegenüber den anderen Lösungsmitteln und zwar den Vorteil des Schutzes der Hydroxylgruppen. Es ist wohl denkbar, daß sich an die Hydroxylgruppen Eisessig anlagert und sich auf diese Weise eine Verbindung komplexer Art bildet, die einer Acetylverbindung ähnelt und deshalb die Hydroxylgruppen vor irgend welchen Oxydations-Einwirkungen des Ozons schützt.

Ich stütze diese Möglichkeit mit den Erfahrungen beim Hydrocinnamoin und am Dipropenglykol. Es hatten sich bei der Spaltung und Oxydation dieser beiden nicht acetylierten Glykole so wenig Weinsäure gebildet, daß nur mit Hilfe des Mikroskopes in dem geringen Niederschlag die Anwesenheit von mesoweinsaurem Kalk bzw. traubensaurem

---

[20]) H. Staudinger nimmt drei Formen von Ozoniden an:

1. Das Labile energiereiche Zwischenprodukt)c—c(
   | |
   o—o=o;

2. Das beständige monomere Isoozonid)c(O)c(, bei dem schon die C—C-Bindung gesprengt ist; folglich leichte Spaltbarkeit!

3. Die polymere [)c — c(
   | |
   —o=o o—]× ist unlöslich und in Folge der noch vorhandenen C—C-Bindung schwer spaltbar.

Dieser Annahme möchte ich mich anschließen. In Eisessig-Lösung ist die Isoozonidform beständig)c(O)c(
o—o
im Chloroform und Chloräthyl entstehen die polymeren, schwer spaltbaren Formen: [)c — c(
| |
—o=o o—]×

Kalk festgestellt werden konnte. In diesen Fällen war aber zum Schutz der Hydroxylgruppen die Verwendung des Eisessigs als Lösungsmittel noch nicht ausreichend.

Als nun Hydrocinnamoin-Diacetat mit Ozon in essigsaurer Lösung behandelt wurde, kamen schöne Kristalle, die mikroskopisch eindeutig als mesoweinsaueres Calcium bestimmt werden konnten und von denen auch die Analysen-Werte mit dem theoretisch berechneten übereinstimmten.

Ich erhielt dann 46 % der theoretischen Ausbeute an Mesoweinsäure, im ersten Fall praktisch 0 %.

Die Verwendung von Dipropenylykol-Diacetat sichert eine gute Ausbeute an traubensaurem Calcium.

IV. Untersuchungen an verschiedenen Glykolen.

a) Am Divinylglykol.

Die Wahl dieses Glykoles war deshalb getroffen worden, weil wir hoffen konnten, mit Hilfe von Oxydationsmitteln die Doppelbindungen zu sprengen, um auf diese Weise zu einer Weinsäure zu gelangen. Dieses muß nach dem, was im allgemeinen Teile darüber gesagt ist, auf jeden Fall zu einem positiven Ergebnis führen.

Zuerst untersuchte ich die Oxydation mit $KMnO_4$ analog E. Fischer[21]) in schwach alkalischer Lösung. Es sollte hier eine Weinsäure entstehen neben H_2CO. bzw. HCOOH. Tatsächlich aber wurden erhalten nach Zugabe von Calciumchlorid Kristalle, die über das Bleisalz gereinigt, auf Grund der Analyse sich als Ca-Salz der Oxalsäure erwiesen. Andere Calciumsalze habe ich nicht gefunden.

Wahrscheinlich verlief hier die Reaktion nach dem Satz A. v. Baeyers: „die Folge der Accumulation des Sauerstoffes ist die Sprengung der Kohlenstoff-Kette“[22]). Und zwar vermutlich so, daß die Doppelbindungen aufoxydiert

[21]) B 27_{394}.

[22]) A. v. Baeyer, Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung. B. 3_{63} (1870).

worden sind und außerdem noch das Molekül zwischen den Hydroxyl-tragenden C-Atomen aufgesprengt und auch hier zu den Carboxyl-Gruppen oxydiert wurde.

Eine Deutungsmöglichkeit besteht auch darin, daß durch Kalium-Permanganat primär aus dem Divinylglykol ein Hexit entstanden ist, der dann über die entsprechende Hexose hinweg zur Oxalsäure abgebaut wurde — analog den Untersuchungen von W. L. Evans and C. A. Büehler: The mechanism of carbohydrate oxidation. I. d-glucose, d-mannose, d-fructose, d-and-l-arabinose und dl-glyceric-aldehyd. and II the oxydation of d-galactose[23]). Hier konnten sowohl bei Hexosen wie bei Hexiten stets Kohlensäure und Oxalsäure als Spaltprodukte gefaßt werden, neben Spuren von flüchtigen Säuren, darunter vermutlich Essigsäure.

Eine Erklärung dieser Reaktion bei den Hexosen und Hexiten gibt die Annahme von J. U. Nef,[24]) daß stets in alkalischer Lösung die gleichen 1,2; 2,3; 3,4 Enole gebildet werden, die sich dann aufspalten lassen.

Weil hier $KMnO_4$ nicht zum Ziele führte, ging ich über zur Ozon-Methode, die schon viel zur Konstitutions-Aufklärung beigetragen hat — bis jetzt allerdings nur zur Bestimmung der Lage der Doppelbindungen. Da diese hier aber schon einwandfrei auf Grund der Synthese bekannt sind, benützte ich die Ozon-Methode zur Trennung der doppelt gebundenen C-Atome. Die dabei gebildeten Sauerstoffgruppen können leicht gesprengt werden, wobei sie die entsprechenden Aldehyde oder Säuren liefern. Die Aldehyde lassen sich nachträglich zu den zugehörigen Säuren oxydieren.

Das Ergebnis der Behandlung des Divinylglykols war mesoweinsaures Calcium, nachdem das Diozonid verkocht, mit Brom oxydiert und mit überschüssigem Calciumchlorid versetzt war. Es hatte sich keine Spur Traubensäure gebildet, die ja leicht hätte erkannt werden müssen, da ihr Calciumsalz vor dem mesoweinsaurem Kalk ausfällt.

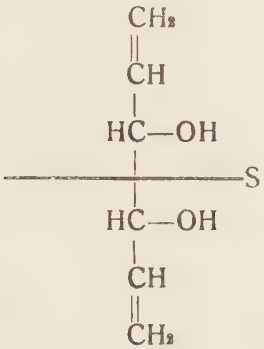
[23]) J. Am. Ch. Soc. 47 (3085—3098 und 3098—3107).

[24]) J. U. Nef, Ann. 357_{214}, (1907), 376_1.

Die Konfiguration des Divinylglykoles ist somit geklärt:

Es bildet sich bei der Behandlung des Acroleins mit verkupfertem Zink und Essigsäure einheitlich inaktives nicht spaltbares Divinylglykol. —

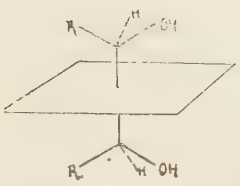
Das nach E. Fischer projizierte Formelbild sieht analog der projizierten Formel der Mesoweinsäure folgendermaßen aus:



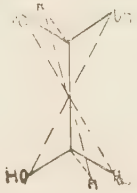
Somit wäre eine Symmetrie — Ebene „S" durch die Formel zu legen, senkrecht zur C—C-Bindung der hydroxyltragenden Kohlenstoff-Atome. Sie teilt das Molekül in symmetrische Hälften.

Nimmt man aber an, verursacht durch die abstoßenden Kräfte der Hydroxylgruppen, finde eine Drehung um diese mittlere C—C-Bindung statt, so ergibt sich nur ein Symmetrie-Z e n t r u m.

Aus Analogie mit dem Äthylen-Glykol braucht keine Leitfähigkeits-Erhöhung der Borsäure erwartet zu werden.



Symmetrie-Ebene



Symmetrie-Zentrum

b) Am Dipropenylglykol.

Wie Zimtaldehyd so stellt auch der Crotonaldehyd ein substituiertes Acrolein dar. Charon hatte ihn mit Zink-Kupfer-paar zu Dipropenylglykol reduziert, aber von einer Untersuchung der räumlichen Lage der OH-Gruppen abgesehen. Er wollte später darauf zurückkommen. Jedoch erschien seitdem keine Arbeit mehr von ihm hierüber.

Die Lage der Doppelbindungen — von den Hydroxyl-tragenden C-Atomen ausgerechnet — ist die gleiche wie beim Acrolein und beim Zimtaldehyd. Die Ozonmethode mußte demnach auch hier eine Überführung in eine Weinsäure gestatten und damit zu einem eindeutigen Ergebnis führen. Von experimenteller Seite aus war es notwendig, die Hydroxylgruppen durch vorherige Acetylierung vor Ozon-Einwirkung zu schützen. Auch mußte hier die der Ozonisierung folgende Oxydation mit Brom nicht nach Bergmann's Methode (Brom im Bombenrohr), sondern unter anderen Bedingungen ausgeführt werden.

Ich verseifte das in Eisessig gespaltene Diozonid unter Rückflußkühlung mit 2n-Natronlauge und benützte zum Oxydieren einen Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler. Auch das Wegkochen des überschüssigen Broms erforderte letztere Vorsichtsmaßregel. Im Unterlassungsfall waren immer sowohl die Ausbeute an weinsaurem Calcium minimal, als auch die Beschaffenheit der meisten Kristalle für eine mikroskopische Bestimmung unbrauchbar.

Vermutlich bildet sich eine wasserdampfflüchtige Verbindung, die bei Bergmann's Methode verloren gehen kann. Die Calcium-Kristalle waren zwar immer genügend zahlreich, auch schön ausgebildet, doch war durch die Beimengung der anderen, undeutlich ausgefallenen Kristallaggregate ein eindeutiges Bestimmen im Mikroskop unmöglich. Wendet man dagegen die genannten Schutzmaßregeln an, so erhält man herrlich kristallisiertes traubensaures Calcium.

Die Ozonmethode läßt also die stereo-chemische Struk-

tur des Dipropenylglykoles als eine vom Typus der Traubensäure erkennen.

Damit ist ein ganz merkwürdiger Befund gemacht, nämlich der, daß ein Homologes des Acroleins bei genau gleicher Behandlungsweise einen stereo-chemisch vollkommen verschiedenen Körper liefert. Das allermerkwürdigste aber ist, daß hier derart geringfügige Unterschiede quantitativ in völlig verschiedener Richtung verlaufende Reaktionen auslösen. In keinem der beiden Fälle kommt eine Spur des andern Typus vor.

Das Dipropenyl-Glykol von Charon ist d,l — 4,5 Dioxy $\triangle_{23}$ $\triangle_{67}$ — Octadien. In Anbetracht seiner d-l-Konfiguration muß es sich in seine optischen Antipoden spalten lassen.

c) Am Hydrocinnamoin.

Da Zimtaldehyd ein substituiertes Acrolein darstellt, war sein Verhalten gegen verkupfertes Zink und Essigsäure von größtem Interesse. Diese Reduktion hat bereits J. Thiele ausgeführt[25]). So blieb nur noch die Untersuchung der räumlichen Lage der Hydroxylgruppen übrig. Auch an diesem Körper mußte die Ozonmethode den gewünschten Aufschluß geben. Die Doppelbindungen liegen nämlich genau so wie beim Divinylglykol, weshalb bei einer Aufoxydation der Doppelbindungen eine Weinsäure entstehen muß. Bei diesem Versuch spielte das Schützen der Hydroxylgruppen eine wesentliche Rolle. Wurde Hydrocinnamoin ozonisiert, so war selbst bei Eisessig als Lösungsmittel nach dem Verkochen und Oxydieren aus der braunen schaumigen Lösung kein reiner Niederschlag von Ca-Salz zu bekommen. Wohl konnte man mit Hilfe des Mikroskopes die Anwesenheit des mesoweinsauren Calcium erkennen, aber eine Analyse auszuführen, war sowohl wegen der geringen Menge

[25]) B. 32_{1296} (1899).

des Niederschlages als auch in Folge anhaftender Verunreinigungen nicht möglich.

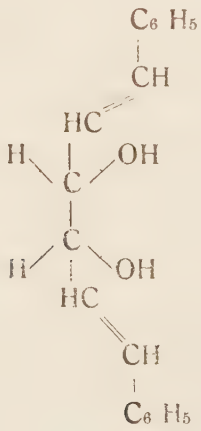
Erst nach dem Ozonisieren von Hydrocinnamoin-Diacetat, Oxydieren und Verseifen konnte das Calcium-Salz der Mesoweinsäure in guter Ausbeute und reinem Zustande erhalten werden. Von Traubensäure war keine Spur vorhanden.

Die nebenbei entstandene Benzoesäure wurde mit Schmp. und Misch-Schmelzpunkt indentifiziert.

Also auch hier bildet sich bei der Reduktion mit verkupfertem Zink und Essigsäure ausschließlich die inaktive, nicht spaltbare Form des Glykoles.

Das Hydrocinnamoin Thieles ist meso — 3,4-Dioxy — 1,6-Diphenyl — $\triangle_{12}$, $\triangle_{56}$ — Hexadien.

Unbekannt bleibt, ob die Phenyl-reste- und die -CH-OH-Gruppen cis — oder trans — ständig die Aethylen-Bindungen flankieren. Ich halte doppelte trans-Stellung für das wahrscheinlichste, da der als Ausgangsmaterial dienende Zimtaldehyd der gewöhnlichen trans-Zimtsäure entspricht:



Vermutlich wird auch diese Formel einmal durch eine zentrisch symmetrische zu ersetzen sein.

d) Am Benzaldehyd.

Für die Frage, ob Reduktionen mit verkupfertem Zink immer im streng einheitlichen Sinn die inaktive Form eines Glykoles liefern, oder ob das mit der Wahl der Körper zusammen hängt, die eine Doppelbindung in 2,3 Stellung besitzen, war die Untersuchung der Reduktion des Benzaldehydes von Wichtigkeit.

Wird Benzaldehyd mit verkupfertem Zink und Essigsäure reduziert, so erhält man aus dem Öl bei scharfem Abkühlen Kristalle vom Schmp. 137—138°. Bei weiterem Abkühlen kommen Kristalle mit niedererem Schmp. von 117 bis 119°. Aber all diese Fraktionen ließen sich durch öfteres Umkristallisieren oder durch Überführen in die Acetyl-Verbindungen reinigen und lieferten dann ausnahmslos Körper vom Schmp. 137—138° bzw. Acetyl-Verbindungen vom Schmp. 134°. Also auch hier Bildung eines stereochemisch einheitlichen Glykols.

Auf andere Art konnte von Forst und Zinke[26]) durch Einwirkung von Na-Amalgam auf Benzoin in Wasser oder wässerigem Alkohol die Mesoform neben wenig racemischer Form des Hydrobenoins gefunden werden. Ebenso bilden sich bei der Reduktion von Benzoin mit Natrium-Amalgam in feuchtem Äther nur Spuren von racemischem Hydrobenzoin neben meso-Hydrobenzoin[27]).

Meso-Hydrobenzoin schmilzt bei 137—138°;
Racemisches Hydrobenzoin schmilzt bei 121°.

Von diesen beiden Formen wurde von E. Erlenmeyer jun.[28]) durch Umkristallisieren aus Äther der Körper vom Schmp. 121° zerlegt in die optisch aktiven Antipoden. Damit war für den Körper mit dem Schmp. 137—138° der Beweis für die Meso-Form erbracht.

Mit verkupfertem Zink und Essigsäure entsteht in diesem Fall einheitlich die Meso-Form des Glykols.

[26]) A. $182_{262,\ 286}$ (1876).
[27]) Irwine, Weir Soc. 91 (1390).
[28]) B. 30_{1531} (1897).

V. Beeinflussung der räumlichen Lage der Hydroxyl-Gruppen,

die sich bei der Reduktion des Aldehyds bilden, seitens der Struktur des zu reduzierenden Körpers.

Bei Betrachtung der Reduktions-Produkte der vier untersuchten Aldehyde und der Glyoxyl-Säure:

$$CH_2=CH-CHO \rightarrow CH_2=CH-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH=CH_2$$

$$C_6H_5-CH=CH-CHO \rightarrow C_6H_5CH=CH-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}\cdot CH=CHC_6H_5$$

$$C_6H_5-CHO \rightarrow C_6H_5-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-C_6H_5$$

$$CH_3CH=CH-CHO \rightarrow CH_3CH=CH-\underset{OH}{\overset{OH}{CH}}-\underset{OH}{CH}\cdot CH=CHCH_3$$

$$COOH-CHO \rightarrow COOH-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-COOH$$

ist sehr überraschend das Ergebnis beim vierten Aldehyd, dem Croton-Aldehyd. Weil die erhaltenen Glykole in allen vier Fällen einheitlich und keine Gemische sind, so ist eine bei der Reduktion sich etwa einschleichende Zufälligkeit ausgeschlossen. Angenommen, es seien weder im Aldehyd selbst noch im Reduktions-Mittel richtende Kräfte enthalten, so müßten nach der Wahrscheinlichkeits-Rechnung von den drei Formen $\begin{matrix}H&H\\OH&OH\end{matrix}$; $\begin{matrix}H&OH\\OH&H\end{matrix}$; $\begin{matrix}OH&H\\H&OH\end{matrix}$, gleiche Mengen gebildet werden.

Da nun aber in Wirklichkeit in jedem Einzelfall, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will, jeweils immer nur eine der beiden stereo-chemischen Hauptformen entsteht, so muß dem an der CHO-Gruppe hängenden Alkenyl bzw. Aryl eine richtende Kraft innewohnen.

Es gibt, wie es scheint, drei Gesichtspunkte, von denen aus man eine Erklärung der gefundenen Tatsachen versuchen kann.

1. Die Betrachtung der Ergebnisse unter Zugrundlegen der Valenzbeanspruchung;
2. die Deutung vom rein stereo-chemischen Standpunkt aus;
3. die Beurteilung der Reaktions-Vorgänge nach energetischen Gesichtspunkten.

Zu 1:

Untersuchungen von J. Coops and P. E. Verkade[29]) haben ergeben, daß die stereo-chemischen Unterschiede der Mesoweinsäure und der Traubensäure auch in ihren Molekular-Wärmen zum Ausdruck kommen.

Die in Calorien ausgedrückten Wärmemengen betragen für konstanten Druck:

bei der Traubensäure: 273,0 Cal.
bei der Mesoweinsäure: 275,7 Cal.

Es besteht demnach eine Differenz von 2,7 Cal.

Die Mesoweinsäure ist die energiereichere. Daraus ergibt sich, daß sie sich an Stelle von Traubensäure nur dann bildet, wenn entsprechend mehr Energie vorhanden ist.

Angenommen, auch bei anderen symmetrischen Glykolen lägen die Verhältnisse ähnlich, so müßte sich die valenz-theoretische Betrachtungsweise auch auf die Bildung des Glykols anwenden lassen. Dann wäre die Mesoform des Glykols stets die energiereichere und die racemische die energieärmere.

Ist die bei pinakonartiger Reduktion entstehende Glykol-Bindung schwach, so müßte sich die energieärmere, die racemische Form bilden, andernfalls die energiereichere, die Mesoform.

[29]) Calorimetric Researches. The heat of combustion of d-and mesotartaric acid, racemic acid and a number of their derivates. Rec. 44, siehe besonders Seite 989, (1925).

Wird unter Verlängerung der Kohlenstoff-Kette ein Aldehyd reduziert und läßt sich dann ein symmetrisches Glykol vom Typ der Mesoweinsäure isolieren, so würde die unterstellte Annahme zu dem Schluß berechtigen, es sei die Bindung und gemäß des Thiele-Werner'schen Prinzipes die Valenz-Beanspruchung nach der Seite zu eine schwache.

Umgekehrt wäre, wenn sich Traubensäure bildet, bei hoher Valenz-Beanspruchung seitens der Substituenten die Glykol-Bindung schwach.

Diese Vorstellung, gegen die — wie ich später zeigen werde — Bedenken bestehen, ließe die Substituenten der CHO-Gruppen einteilen in solche, bei denen die Valenz-Beanspruchung jenen Grad übersteigt, der gerade noch erforderlich ist, die energiereichere Form zu bilden (Gruppe I) und in die übrigen, bei denen das nicht der Fall ist. (Gruppe II.)

Gruppe I:	Gruppe II:
—COOH	—CH=CH_2
—CH=CH—CH_3	—CH=CH—C_6H_5
	—C_6H_5

Zu 2:

Die Deutung vom rein stereo-chemischen Standpunkt aus kann nur auf zwei Glieder der untersuchten Reihe angewendet werden, auf Zimt-Aldehyd und Croton-Aldehyd. Denn nur bei ihnen besteht ihrem Bau nach die Möglichkeit einer Cis-Trans-Isomerie.

Da aber sowohl Zimt-Aldehyd als auch Croton-Aldehyd der je zugehörigen Transsäure entsprechen, so ist es in beiden Fällen die Trans-Form des Aldehyds, die der Einwirkung des reduzierenden Mittels unterworfen wird.

Wenn nun trotz dieser stereo-chemischen Gleichheit die Reduktion die beiden konträren Formen ergab, so können stereo-chemische Unterschiede unmöglich die Ursache des unterschiedlichen Reaktionsverlaufes sein.

Beim Benz-Aldehyd, Acrolein und Glyoxylsäure kann ihrem Bau gemäß Stereoisomerie nicht angenommen werden. Dessen ungeachtet ergibt die Reduktion auch hier die beiden entgegengesetzten Körper.

Das ist ein weiterer Beweis für die Unzulässigkeit, Cis-Trans-Isomerie verantwortlich zu machen für den Verlauf der Reaktion.

Zu 3:

Bei 1 wurde unterstellt die Mesoform des Glykols sei stets die energiereichere. Diese Annahme trifft nicht zu. Man muß sie sogar fallen lassen, weil es anderenfalls nicht möglich ist, die Vorgänge zu erklären.

Die Mesoform eines Systemes ist nicht immer energiereicher als die d-l-Form. Stereo-chemische Konfiguration und Energieinhalt stehen in keinem Verhältnis. Im einen Fall kann die Mesoform die energiereichere sein, im anderen Fall die Racem-Form.

Nach E. Berner: „Untersuchung über den Unterschied in der Verbrennwärme und in einigen anderen Eigenschaften bei isomeren Verbindungen vom Typus Weinsäure — Mesoweinsäure" verhalten sich beim Hydrobenzoin die Verbrennungswärmen gerade umgekehrt wie bei den Weinsäuren selbst. Bei Hydrobenzoin ist die Mesoform die energieärmere. Die Differenz beträgt 4,5 Cal.

Da sich bei der Reduktion mit verkupfertem Zink und Essigsäure aus Glyoxylsäure Traubensäure und aus Benz-Aldehyd meso-Hydrobenzoin bildet, also in beiden Fällen die energieärmere Form, so folgere ich, daß auch bei den anderen Reduktionen, nämlich bei der Reduktion zum Divinyl-glykol, zum Dipropenyl-Glykol und zum Hydrocinnamoin, die energieärmere Form entsteht.

Aus meinen Untersuchungen über den räumlichen Bau dieser Glykole geht hervor, daß die Reduktion des Croton-Aldehyds ein Glykol vom Typ der Traubensäure liefert, während die Reduktionen von Acrolein und Zimt-Aldehyd

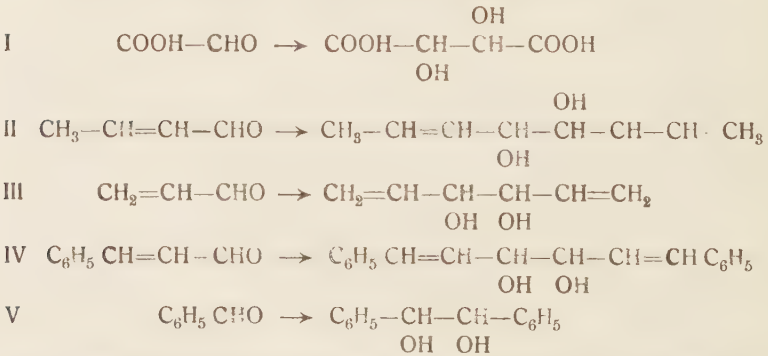
Glykole vom Typ der Mesoweinsäure ergeben. Das führt zu dem Schluß: die energieärmere Form ist beim Dipropenyl-Glykol die d-l-Form, bei Divinyl-Glykol und Hydrocinnamoin die Meso-Konfiguration.

Wenn sich gemäß der oben entwickelten Theorie stets die energieärmeren Körper zu bilden suchen, so muß sowohl bei der Reduktion des Acroleins als auch bei der Reduktion des Metyl-Acroleins ein Glykol entstehen, das energieärmer ist als sein stereo-chemisches Isomeres.

Mit Hilfe der Ozon-Methode ließ sich bei diesen beiden Glykolen zeigen, daß die räumliche Lage der OH-Gruppen in dem aus Acrolein entstehenden Glykol der Meso-Form entspricht, dagegen in dem aus Metyl-Acrolein entstandenen Glykol der d-l-Form. Somit sind gleiche Energiezustände verknüpft mit einander entgegengesetzten stereo-chemischen Formen.

Der Ring der Betrachtung schließt sich, wenn zurückgegriffen wird auf die Verbrennungs-Wärmen.

Betrachtet man bei den fünf Aldehyden:



die Untersuchungs-Ergebnisse in der Absicht, eine einfache Erklärung zu finden, so kann diese nur lauten: Es bildet sich in jedem Fall der energieärmere Körper dann, wenn nicht andere Ursachen entgegenwirken. Ob dieser Satz tatsächlich zutrifft, läßt sich prüfen durch Beurteilen der Verbrennungs-Wärmen.

Im Fall I muß die energieärmere Form die Traubensäure sein. Sie hat der Mesoweinsäure gegenüber tatsächlich eine um 2,7 Cal. geringere Verbrennungs-Wärme.

Im Fall V entsteht bei der Reduktion von Benz-Aldehyd Meso-Hydrobenzoin. Der Unterschied in den Verbrennungswärmen beträgt 4,5 Cal. — und es ist das Meso-Hydrobenzoin, das die geringere Verbrennungswärme besitzt.

In diesen zwei Fällen, in denen beide stereo-chemische Formen bekannt sind, ist es möglich, die aufgestellte Theorie zu kontrollieren. In den drei anderen Fällen, in denen man nur je eine von den zwei möglichen Formen kennt, ist diese Theorie aus dem weiten Bereich des Möglichen in die Schranke größter Wahrscheinlichkeit einschließbar.

Das Acrolein (Fall III) gibt bei der Reduktion ein Glykol vom Typ der Mesoweinsäure; das Methyl-Acrolein (Fall II) ein solches vom Typ der Traubensäure. Es bilden sich also bei gleichen Energieverhältnissen entgegengesetzte Formen.

Fall IV zeigt die Verhältnisse beim Zimt-Aldehyd d. i. beim Phenyl-Acrolein. Hier bedingt die Phenyl-Gruppe keine Änderung des Energieinhaltes. Es bildet sich auch hier ein Glykol vom Mesotypus.

Die Schlüsse, die mit Hilfe dieser Auslegung gezogen werden dürfen, erlauben einen Einblick in die Feinheit der chemischen Vorgänge. Die für unsere Begriffe anscheinend so geringfügige Änderung, wie das Mehrvorhandensein von einer $-CH_2$-Gruppe, noch dazu weit abgerückt von der reagierenden Aldehyd-Gruppe, genügt, die Energieverteilung vollkommen zu ändern. Es ist auffallend, welch durchgreifende Veränderung dieses eine CH_2 hervorzubringen vermag. Ebenso verändert umgekehrt eingetretener Energiewechsel die stereo-chemische Struktur.

Weiter zeigen diese Untersuchungen, wie gefährlich es ist, aus der Möglichkeit des Überführens eines Kör-

pers in einen anderen Rückschlüsse zu ziehen auf beider energetische Verhältnisse.

Ein Ändern des Energieinhaltes hat eben auch ein Ändern der räumlichen Konfiguration zur Folge.

Wird ein Körper irgendwie verändert, so kann sein Energie-Inhalt ein anderer werden. Dabei ist es gleichgültig, ob die Veränderung des Körpers an einem in Reaktion tretenden C-Atom erfolgt ist oder an einem anderen nicht in Reaktion tretenden C-Atom.

Auch in letzterem Fall ist eine vollkommene „energetische Umkehr" möglich. Dieses möchte ich besonders betonen im Hinblick auf die Arbeiten Freudenberg's, der von der Voraussetzung ausgeht, eine Veränderung abseits vom asymmetrischen C-Atom habe keine Änderung stereo-chemischer Art zur Folge.

Diese „energetische Umkehr" zeigt sich bei meinen Untersuchungen deshalb so ungetrübt, weil in allen gewählten Beispielen nirgends molekulare Geometrie mit herein spielt. Durch die Kondensation zweier Aldehyde treten zwei asymmetrische C-Atome auf, womit die Möglichkeit gegeben ist zur Bildung stereo-isomerer Körper. Der Energie-Inhalt dieser Kondensations-Produkte mit ihren beiden asymmetrischen C-Atomen kann sich mangels jeglicher anderweitig störender Einflüsse ausschließlich einrichten nach dem Prinzip der Bildung des energieärmeren Körpers.

Aber auch für die Trans-Ringaufspaltung von R. Kuhn und F. Ebel bringt diese Theorie einen neuen Gesichtspunkt.

Bei dieser Aufspaltung bestimmt den Reaktionsverlauf vor allem die molekulare Geometrie. Die in Reaktion tretenden Körper sind in Gegensatz zu den Körpern meiner Untersuchung vollkommen starr. Deshalb gestatten die Cis- und die Trans-Äthylen-Oxyd-Dicarbonsäuren vorauszusehen, welche Weinsäure sich bei ihrer Aufspaltung bilden wird. Für die Cis-säure läßt sich die Traubensäure vorhersehen. In diesem Fall ist der geometrische Zwang gleich gerichtet

mit dem Streben, stets die energetisch ärmere Form zu bilden. Das erklärt den quantitativen Verlauf dieser Ringaufspaltung. Im Fall der Trans-Form würden die geometrischen Verhältnisse des Moleküls, wenn sie allein maßgebend wären, ausschließlich zur Mesoweinsäure führen. Da aber das energetische Bestreben — im Sinne der Bildung der energieärmeren Form — entgegenwirkt, so entsteht neben Meso-Weinsäure auch Traubensäure. Und zwar kann aus dem Verhältnis: 60 % Mesoweinsäure zu 40 % Traubensäure gefolgert werden, daß die energetische Tendenz verhältnismäßig stark sei.

Auf Grund der aufgestellten Theorie läßt sich vorher sagen:

1. daß die Verbrennungswärme des bis jetzt noch unbekannten Meso-Dipropenyl-Glykols größer sein muß, als die des d-l-Dipropenyl-Glykols;
2. daß die Verbrennungswärme des ebenfalls unbekannten d-l-Divinyl-Glykols größer sein muß, als die des Meso-Divinyl-Glykols;
3. daß die Verbrennungswärme des gleichfalls nicht bekannten d-l-Hydrocinnamoins größer sein muß, als die des Meso-Hydrocinnamoins.

Es ist erforderlich, die Verbrennungswärmen so genau wie nur irgend möglich zu bestimmen, um im Sinne obiger Beispiele prophezeien zu können.

VI. Experimenteller Teil

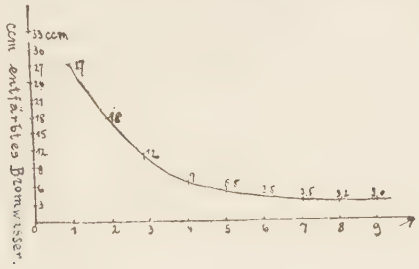
a) Kontinuierliche Darstellung von Divinyl-Glykol.

In eine große Kupferretorte werden 1 kg entwässertes $MgSO_4$ und 1 kg entwässertes Glycerin eingetragen. Durch ein Kupferrohr kann während des Reaktionsverlaufes Glycerin zugegeben werden. Durch einen Dreibrenner wird der Retorteninhalt auf 330—340° erhitzt; die übergehenden Glycerin-, Wasser- und Acrolein-Dämpfe streichen vorbei an einem Hahn'schen Aufsatz, der mit einer gesättigten Lösung von $KClO_3$ gefüllt ist.

Das Thermometer soll für die übergehenden Dämpfe 110—120° zeigen. Durch einen Kühler gelangen diese in eine Vorlage, die auf 120° geheizt ist. Sie streichen dann an einem zweiten, mit Aceton gefüllten Hahn-Aufsatz vorbei. Hier werden nun jene Anteile, die erst bei höherer Temperatur als 60° verdampfen, kondensiert. Das Aceton, dem unbedingt Siedesteinchen beizugeben sind, wird mit Wasser gekühlt. Das am absteigenden Rohr angebrachte Thermometer soll nicht mehr als 60° anzeigen. Die nächste Vorlage, von der die Dämpfe aufgefangen werden, ist auf 75 bis 80° geheizt. Von ihr aus streichen die Dämpfe an einem senkrecht stehenden Kugelkühler vorbei. Das Thermometer muß hier 52°, den Siedepunkt des Acroleins, anzeigen. Von hier führen paraffinierte Kühlschlangen das gasförmige Acrolein durch Eiskochsalz-Kältemischungen in eine Eis-gekühlte Vorlage, die mit 400 g verkupfertem Zinkstaub und 800 g Wasser beschickt ist. Durch einen Tropftrichter wird eben so viel Eisessig zugetropft, als Acrolein sich kondensiert. Ein Rührer sorgt für gründliche Mischung. Ist alles Acrolein zugetropft, so läßt man über Nacht weiter rühren, bis der Geruch nach Acrolein verschwunden und bei größerer Verdünnung angenehm glykolartig geworden ist.

Schließlich wird ausgeäthert. Nach sechsmaligem Ausäthern ist praktisch alles Glykol in den Äther gegangen. Die

beigefügte Tabelle zeigt den Brom-Verbrauch der einzelnen Äther-Auszüge.



Anzahl der Ätherauszüge. (Jeweils 2,5 ccm geprüft. 2 ccm des vom Glykol abdestillierten Äthers entfärbten 2,5 ccm verd. Bromwasser.)

Nun wird der Äther abdestilliert, die zurückbleibende essigsaure Lösung mit K_2CO_3 neutralisiert (schäumt), dann nochmals 5 mal ausgeäthert, der Äther abgedampft und der Rückstand bei 12 mm fraktioniert. Erste Fraktion bis 90°; hier destilliert nur ein ganz minimaler Anteil über. Zweite Fraktion 90—112°; in diesem Bereich geht die Hauptmenge über. Die zweite Fraktion wird nochmals sorgfältig fraktioniert, worauf ein bei 98° 12 mm konst. siedendes fast farbloses Öl übergeht: Divinylglykol. Zur endgültigen Reinigung wurde nochmals bei 4 mm (Sdp. 92°) fraktioniert.

$$d_4^{20} = 1{,}006; \quad n_D^{20} = 1{,}4700; \quad M_D \text{ gef.} = 31{,}62$$

$$M_D \text{ ber.} = 32{,}02$$

Das Neue dieser Methode besteht darin, daß während der Reaktion ständig Glycerin zugegeben werden kann. Sie hat außerdem den Vorzug, jeden Tropfen Acrolein sofort zu Divinylglykol zu reduzieren. Schließlich erhöht die Verwendung von verkupfertem Zinkstaub an Stelle gerollter Zinkstreifen[30]) und das ständige Rühren die Ausbeute bedeutend. Es wurden durchschnittlich 26 % d. Th. an ganz reinem dreimal fraktioniertem Divinylglykol erhalten.

[30]) Griner. Ann. Chim. Phys. [6] 26_{369} (1892).

b) Einwirkung von Ozon auf die d-Weinsäure.

Um zu erfahren, ob Ozon stereo-chemische Umlagerungen bewirkt, wenn es durch eine Weinsäurelösung geleitet wird, wurde sowohl vor als nach dem Durchleiten von O_3 das $[\alpha]_D$ einer Lösung von d-Weinsäure bestimmt. Als Lösungsmittel ist Eisessig gewählt worden, um den Bedingungen, die bei den übrigen Versuchen eingehalten worden sind, so nahe wie möglich zu kommen.

Zum Vergleich dienten zwei Lösungen ziemlich gleicher Konzentration, in denen die d-Weinsäure auf die vierte Dezimale genau eingewogen und der dazugegebene Eisessig gravimetrisch gemessen war. Letzteres ist notwendig, weil sich die d-Weinsäure nur in der Wärme löst und weil durch das Verdampfen des Eisessigs Gewichtsverluste entstehen. Die eine der beiden Lösungen wurde fünf Stunden lang einem ozonhaltigen Sauerstoffstrom ausgesetzt, von gleicher Beschaffenheit wie bei den eigentlichen Ozonisierungen. Hierauf wurde das Gewicht der Lösung und im Polarisationsapparat der Drehwinkel α ermittelt, woraus das spezifische Drehungsvermögen berechnet wurde. Das $[\alpha]_D^{20}$ stimmte überein mit dem $[\alpha]_D^{20}$ der zweiten Lösung, die der Ozoneinwirkung nicht ausgesetzt war.

Versuch I: Mit O_3 fünf Stunden lang behandelt.
Eingewogene Menge d-Weinsäure 0,2574 g.
Eisessig 20,471 g; 20,471 : 1,05704 = 19,37 ccm.
C = 0,2574 : 19,37 = 1,329 %; = α + 0,20°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 0{,}20 \cdot 100}{2 \cdot 1{,}329} = +\ 7{,}52^0$$

Versuch II: Nicht mit Ozon behandelt.

Eingewogene Menge d-Weinsäure 0,1890 g.

Eisessig 15,5746 g; 15,5746 : 1,05704 = 14,73 ccm.

C = 0,1890 : 14,73 = 1,283 %; = α + 0,20°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 0{,}20 \cdot 100}{2 \cdot 1{,}283} = +\ 7{,}79^\circ$$

c) Ozonisieren von Divinylglykol.

Zur Darstellung von ozonisiertem Sauerstoff bediente ich mich eines Siemens-Halske-Apparates. Um die in dieser Apparatur gebildete Menge O_3 bestimmen zu können, leitete ich den ozonisierten Sauerstoff eine Minute lang durch eine essigsaure KJ-Lösung und titrierte die ausgeschiedene Menge Jod. Mit Hilfe eines Strömungs-Manometers konnte dann die Strömungs-Geschwindigkeit gemessen und durch geeignete Ventil-Bedienung der Sauerstoff-Strom konstant gehalten werden.

Eine essigsaure KJ-Lösung wurde eine Minute lang vorgelegt und die abgeschiedene Jod-Menge dann mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat titriert.

Nach einer Minute waren zur Entfärbung des Jodes 2,4 ccm Thiosulfat erforderlich

$$O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2\ KOH + J_2$$

48 g O_3 entsprechen 20 000 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

114 g Glykol brauchen 96 g O_3; 2 g Glykol 1,684 g O_3
1,684 g O_3 = (20000 · 1,684) : 48 = 701,7 cmm Thiosulfat = fünfstündiges Einleiten von Ozon.

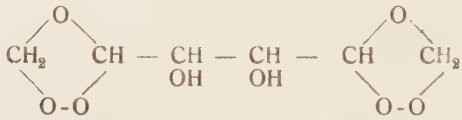
Beim Einleiten ozonisierten Sauerstoffes dieser Konzentration in eine Lösung von 2 g Divinylglykol in 50,0 cmm Eisessig „Kahlbaum" ist nach sieben-stündiger Einwirkung keine Entfärbung von Brom zu beobachten.

Das Diozonid wird nun durch zehnstündiges Erhitzen der Eisessig-Lösung am Rückfluß-Kühler gespalten. Schon nach einer Viertelstunde färbt sich die Flüssigkeit gelb, späterhin braunrot.

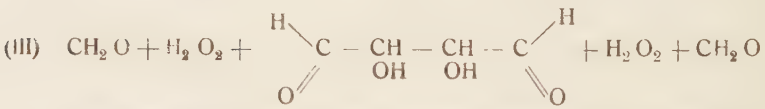
Nach dem Verkochen des Diozonides wird die Eisessig-Lösung mit Wasser aufs doppelte verdünnt, in Bombenröhren gefüllt und das eineinhalbfache der berechneten Brom-Menge beigegeben. Dann werden die zugeschmolzenen Röhren vier Stunden lang auf fünfzig Grad im Bomben-Ofen erhitzt.

Der Vorgang der Ozonisation, der Spaltung des Ozonides durch Verkochung und der Oxydation ist folgender:

(I) $CH_2=CH-\underset{OH}{CH}\quad\underset{OH}{CH}-CH=CH_2 + 2\ O_3 \rightarrow$

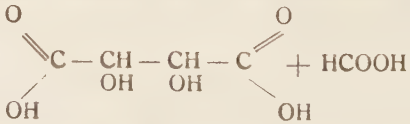
(II)


Beim Verkochen entsteht im denkbar ungünstigsten Fall:

(III)


Meistens aber wird der weitaus größte Teil von (II) in Peroxyd und Aldehyd zerfallen und das Peroxyd sich umlagern zur isomeren Säure.

Die wässerige Lösung mit 4 Br_2 oxydiert ergibt:

IV


Demnach erfordert ein Molekül Divinylglykol 4 Br_2 = 639,36 g Brom. Auf 2 g Glykol treffen dann: 11,2 g Brom.

Die beizugebende anderthalbfache Menge beträgt demnach 16,8 g Brom. Nach dem Erhitzen im Bomben-Rohr wird die Lösung mit Wasser auf das dreifache verdünnt, das

Brom weggekocht, $CaCl_2$ im Überschuß zugegeben und mit NH_3 neutralisiert.

Im Laufe eines Tages scheidet sich das mesoweinsaure Calcium in quadratischen oder rhombischen [31]) Blättchen ab, die schon im Mikroskop eine Identifizierung unschwer gestatten.

Ausbeute: 14,7 % d. Th.

Zur quantitativen Untersuchung bestimmt man den Wassergehalt und den Calcium-Gehalt.

Analyse des Calciumsalzes.

0,0825 g Subst.; 0,0185 g H_2O 0,0462 g $CaSO_4$

$CaC_4H_4O_6 \cdot 3\ H_2O$ (242)

H_2O gef.: 22,42 %; Ca gef.: 16,48 %

H_2O ber.: 22,31 %; Ca ber.: 16,52 %

d) Oxydation von Divinylglykol mit $KMnO_4$.

4 g Divinylglykol werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 15 g NaOH versetzt. In diese Lösung läßt man langsam 9,5 g $KMnO_4$, die in 1000 ccm Wasser gelöst sind, bei 0° zutropfen. Der entstandene Braunstein wird mit H_2SO_3 entfernt. Die gebildeten Säuren führt man mit Chlorcalcium in ihre Calciumsalze über, filtriert sie ab und löst den Niederschlag in Salzsäure.

Die gelösten Säuren werden durch $Pb\bar{A}_2$ in die Bleisalze verwandelt, die Bleisalze wieder abgesaugt, gelöst und mit H_2S in PbS und freie Säure zerlegt. Dann wird das Filtrat wieder mit Chlorcalcium versetzt. Der neu entstehende Niederschlag erweist sich als Calciumsalz der Oxalsäure.

Einstellen von $KMnO_4$ mit Calcium-Oxalat.

0,1238 g Oxalat verbrauchen 45,82 ccm $KMnO_4$

0,1146 g „ „ 42,31 ccm „

0,2170 g „ „ 79,83 ccm „

[31]) Kristallographisch: monoklin-prismatisch.

45,82 : 0,1238 = 0,00370 g $\overline{O}$
42,31 : 0,1146 = 0,00369 g $\overline{O}$ } Mittel: 0,00369 g $\overline{O}$
79,83 : 0,2170 = 0,00368 g $\overline{O}$

Titrieren mit der oben eingestellten Kaliumpermanganat-Lösung.

Eingewogene Analysensubstanz aus Divinylglykol:
0,0836 g verbr. : 22,4 ccm KMO_4;
entspr. 0,08270 g Oxalat = 98,93 % dTh
0,2238 g verbr. : 59,5 ccm KMO_4;
entspr. 0,2197 g Oxalat = 98,16 % dTh
0,0839 g verbr. : 22,7 ccm KMO_4;
entspr. 0,0838 g Oxalat = 99,89 % dTh.

Calcium-Analyse.

0,3323 g Substanz; 0,1268 g CaO
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (146,1) Ca gef. : 27,27 %
Ca ber. : 27,45 %.

e) Hydrierung von Divinylglykol zu meso — 3, 4 — Dioxy — hexan.

5 g Glykol werden in 50 ccm Eisessig „Kahlbaum" gelöst, in eine Schüttelbirne gegeben, 0,12—0,15 g Platinmohr beigefügt — dieses hergestellt nach der Vorschrift R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[32]).

Wenn ein Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Brom in Eisessig „Kahlbaum" von einem halben ccm der Lösung nicht mehr entfärbt wird, ist die Hydrierung beendet. Die Flüssigkeit wird vom Platin abgesaugt, sodaalkalisch gemacht und mit etwas 2n—NaOH versetzt. Letzteres deshalb, um allenfalls entstehende Acetylverbindung zu verseifen. Nun wird das Glykol einige Stunden im Flüssigkeits-Extraktions-Apparat mit Äther extrahiert, dann der Äther, mit Na_2SO_4 getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

[32]) Berichte 54_{121} (1921).

Es kommen nur einige Tropfen Vorlauf; dann siedet der ganze Kolbeninhalt bei 20 mm und bei 91° konstant über und erstarrt sofort kristallin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petrol-Äther erhält man dünne, sägeförmig gezackte, lanzettförmige Blättchen, die mitunter fächerförmig angeordnet sind. Schmp. 88° (unkorr.). Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther und warmem Petrol-Äther, der sich zum Umkristallisieren am besten eignet.

3,560 mg Sbst. : 7,94 mg CO_2 und 3,83 mg H_2O.

$C_6H_{14}O_2$ (118,1); C gef. : 60,83 % H gef. : 12,04 %.
C ber. : 60,97 % H ber. : 11,95 %.

Bei quantitativer Hydrierung von 1 g Divinylglykol wurden bei 720 mm und 23° in 5 Stunden[33]) 460 ccm Wasserstoff verbraucht.

Für 0° und 760 mm ergeben sich:

$$VP = v_0 p_0 (1+\alpha t);\ v_0 = \frac{V\,P}{p\,(1+\alpha t)} = \frac{460 \cdot 720 \cdot 273}{760 \cdot 296} = 402 \text{ ccm gef.}$$

Für 1 g Divinylglykol berechnen sich 41800 : 114 = 393 ccm H_2.

Die Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenze (grobe Ablesung, Diffussion von H_2 während der Versuchsdauer).

f) Darstellung von Crotonaldehyd und Reduktion zum Dipropenylglykol.

Die beste Art, Crotonaldehyd darzustellen, ist wohl die von Grignard und Reif[34]).

Nach den Angaben von Seyewetz und Bardiu[35]) die ohne Äther arbeiten, sind die Ausbeuten viel geringer.

Der Acetaldehyd wird in Äther gelöst und diese Lösung bei 0° mit 15 %igem Natriumsulfat behandelt; der Äther

[33]) Nach dieser Zeit war die H_2-Aufnahme beendet und die Lösung gegen Brom beständig.

[34]) Bull. soc. chim. [4] 1 (1907).

[35]) Compt. rend. 141_{259}. L. Vanino Handbuch der Präparativen Chemie II. Band Organ. Teil, S. 58.

wird von der Äther-Lösung abgedampft, der Rückstand durch ganz langsames Erhitzen auf 80—90° zersetzt, der dabei übergehende Crotonaldehyd mit Chlor-Calcium getrocknet und nochmals fraktioniert.

Crotonaldehyd mit verkupfertem Zinkstaub und Essigsäure unter Rühren reduziert, ergab nach dem Ausäthern und Fraktionieren im Vakuum einen bei 15 mm und 102° siedenden Körper, der mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar war, keine Nitroprussidnatrium-Reaktion auf Aldehyd und Ketone zeigte und sehr stark Brom schluckte; letzteres jedoch nicht in der für Dipropenyl-Glykol errechneten Menge: 0,5099 g Substanz verbrauchten 0,6025 g Brom statt der berechneten Menge von 1,135 g, d. h. es wurden nur 68 % d. Th. aufgenommen.

Die Verbrennung ergab:

0,1416 g Subst. : 0,3268 g CO_2 und 0,1310 g H_2O
$C_8H_{14}O_2$ (142,1) C gef. 62,95 % H gef. 10,35 %.
0,1226 g Subst. : 0,2838 g CO_2 und 0,1136 g H_2O
C gef. 63,13 % H gef. 10,37 %.

statt der für Dipropenyl-Glykol berechneten Werte:
C ber. 67,56 % H ber. 9,92 %

Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Benzol.

0,2695 g Subst. : $\triangle = 0{,}520$ $M = 287{,}1$
0,5099 g Subst. : $\triangle = 0{,}400$ $M = 199{,}5$

Mit steigender Konzentration scheint zunehmende Assoziation stattzufinden.

Von der Konstitutions-Aufklärung der hier erhaltenen Verbindung, die der Elementar-Analyse zufolge keines der theoretisch möglichen Stereo-Isomeren des Dipropenyl-Glykol darstellen kann, wurde Abstand genommen.

Nach Charon mit verkupferten Zink-Granalien und Essigsäure reduziert[36]), gibt Croton-Aldehyd-Dipropenyl-Glykol. Siedepunkt 122°/9 mm. Ausbeute: 12 % d. Th.

[36]) Ann. Chim. Phys. [7] 17_{197} (1899).

Die Verbrennung gibt:

0,1638 g Subst. : 0,4050 g CO_2 und 0,1470 g H_2O

$C_8H_{14}O_2$ (142,1) C gef. 67,43 % H gef. 10,04 %.
C ber. 67,56 % H ber. 9,92 %.

g) Ozonisieren von Dipropenylglykol.

Bei Behandlung von Dipropenylglykol, das in Eisessig gelöst ist, mit Ozon zeigen sich die gleichen Mißstände wie beim Hydrocinnamoin: Brombeständigkeit läßt sich schwer erreichen und Spaltprodukte des Diozonides ergeben sich in äußerst geringer Ausbeute. Wird die Ozonidlösung verkocht, mit Brom im Bombenrohr nach Bergmann [37]) oxydiert, dann verdünnt, das überschüssige Brom weggekocht, mit Calcium-Chlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und mit Essigsäure angesäuert, so fällt entweder nichts aus, oder ein Niederschlag von undefinierbarer Kristall-Form.

Ich stellte deshalb auch hier die Diacetyl-Verbindung dar [38]), um sie in Eisessig gelöst zu ozonisieren.

Bereits nach 5 Stunden war Brombeständigkeit erreicht. Beim Verkochen in Eisessig färbte sich die klare farblose Flüssigkeit zwar gelb, aber nur schwach. Bevor nun der bei der Ozonid-Spaltung entstehende Diacetyl-Weinsäuredialdehyd im Einschlußrohr oxydiert wurde, neutralisierte ich einen Teil der verkochten Ozonidlösung in 2n-NaOH. Dabei zeigte sich beim Neutralpunkt ein scharfer Farbumschlag von gelb nach rot, gleichzeitig trat ein angenehmer esterartiger Geruch auf. Nach Zusatz von weiterer 2n-NaOH erwärmte ich die alkalische Lösung der Diacetyl-Verbindung 10 Minuten am Wasserbad, um sie zu verseifen. Als hierauf die Lösung mit Brom im Bombenrohr oxydiert wurde, entwickelten sich unter beträchtlicher Erwärmung andauernd Blasen mit der Folge, daß im Bombenrohr ein beträchtlicher Druck entstand. Nach dem Wegkochen des überschüssigen

[37]) B 54_{2657} (1921).

[38]) Siedepunkt 120° bei 9 mm. Farblose klare Flüssigkeit.

Broms aus der oxydierten Lösung verblieb eine wasserhelle klare Flüssigkeit. Auf Zugabe von Calciumchlorid und Ammoniak fiel ein weißer Körper aus, der, so oft ich auch den Versuch wiederholte, unter dem Mikroskop aus reiskornähnlichen Gebilden bestand, aus denen sich selbst bei wiederholtem Umfällen kein reines Calciumsalz einer Weinsäure isolieren ließ. Nur hie und da ließ das Mikroskop einen wohl ausgebildeten Kristall von traubensaurem Kalk erkennen.

Der intensive Geruch und die geringe Menge des ausgefallenen Kalksalzes legten die Vermutung nahe, daß bei der Aufarbeitung ein wasserdampfflüchtiger Körper verloren geht. Ich vermute, daß Diacetyl-traubensäure-dialdehyd leichter mit Wasserdampf flüchtig ist als Diacetyl-meso-weinsäure-dialdehyd.

Deshalb versuchte ich eine Oxydation mit Brom unter anderen Bedingungen. Um jegliches Abdestillieren zu vermeiden, schaltete ich die Oxydation mit Brom im Bombenrohr aus; dieses auch in der Absicht, die in diesem Falle so starke Blasenbildung und den damit zusammenhängenden starken Druck auszuschließen, weil beides zu Verlusten Anlaß geben kann. Außerdem vermied ich das Wegkochen des überschüssigen Broms aus dem offenen Gefäß durch folgende Schutzmaßnahmen: Der Ozonidlösung wird im Rundkölbchen solange 2n-Natronlauge zugesetzt, bis der Farbumschlag von gelb nach rot eintritt. Durch Verbinden des Kölbchens mit einem Rückflußkühler lassen sich Verluste vermeiden, die durch Flüchtigkeit des acetylierten Aldehyds eintreten können. Kurzes Aufkochen der alkalischen Lösung verseift den Ester. Unter steter Erwärmung und Zugabe von Brom im Überschuß ist die Oxydation des Dialdehyds zur Säure nach 5—6 Stunden erreicht. Dabei verflüchtigt sich das überschüssige Brom so langsam, daß kaum die Möglichkeit besteht, durch die entweichenden Bromdämpfe von flüchtiger Substanz etwas zu verlieren.

Schließlich ist alles Brom aus der Flüssigkeit entwichen und nur eine fast farblose klare Flüssigkeit im Kölbchen zurückgeblieben. Gibt man nun bei Siedehitze Calciumchlorid und Ammoniak zu[39]), so trübt sich die Lösung unter reichlicher Abscheidung eines weißen kristallinen Niederschlages. Schon nach einmaligem Umfällen — Lösen in Salzsäure, Neutralisieren mit Ammoniak in der Siedehitze und Ansäuren mit Essigsäure — scheidet sich traubensaures Calcium in herrlichen Kristallen ab. Diese Kristalle zeigen die dem traubensauren Calcium eigentümliche doppelte Form, sodaß eine Verwechslung mit einem anderen Calcium-Salz ausgeschlossen ist.

Ausbeute: 0,2712 g Ca-Salz aus 3 g Dipropenyl-Glykoldiacetat = 9 % der Theorie.

Auch die Analyse des Wasser- und Calcium-Gehaltes stimmt auf traubensaures Calcium:

0,0226 g Substanz; 0,0062 g H_2O; 0,0117 g $CaSO_4$;

$CaC_4H_4O_6\,4\,H_2O$ (260) H_2O gef.: 27,43 %; Ca gef.: 15,29 %.

H_2O ber.: 27,69 %; Ca ber.: 15,38 %.

Hier liegt also der Fall vor, daß bei der Reduktion eines Aldehyds mit verkupfertem Zink und Essigsäure sich das racemische Glykol bildet. Dipropenylglykol muß sich in optisch aktive Komponenten spalten lassen.

h) Hydrieren von Dipropenylglykol.

Dipropenylglykol setzte dem Hydrieren unerwartet große Schwierigkeiten entgegen. Weder ein Ändern der Konzentrationsverhältnisse noch ein Wechseln des Katalysators führte zu einer quantitativen Hydrierung.

Das Dipropenylglykol war stets durch mehrmaliges Destillieren im Vakuum bei 12 mm über Na gereinigt, der Wasserstoff aus reinstem forensischem Zink hergestellt worden. Der Salzsäure wurde Kupfersulfat zugefügt, damit

[39]) Auch hier ist noch das Kölbchen mit dem Rückflußkühler verbunden.

etwa vorhandener Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid hätte ausfallen können. Der Wasserstoff wurde durch frische Kaliumpermanganat-Lösung geleitet.

Die Hydrierungen erfolgten stets in Eisessig „Kahlbaum". Als Katalysatoren probte ich aus:

1. Platinmohr, dargestellt nach R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz[40]). 5 g Dipropenylglykol nahmen im ganzen nur 300 ccm H_2 auf, statt der berechneten Menge von 1580 ccm. Erwärmen hatte keinen begünstigenden Einfluß.

2. Feinverteiltes Palladium. 5 g Dipropenylglykol nahmen 700 ccm H_2 auf. Erwärmen hatte keinen wesentlichen Erfolg.

Auf Zusatz von 2 Millimol Ferroammoniumsulfat war die Wasserstoffaufnahme fast quantitativ. Beim Vakuumdestillieren ging ein bei 10 mm und 110—115° siedendes, fast farbloses Öl über, das jedoch nicht erstarrte, selbst nicht bei starkem Abkühlen mit Eiskochsalz-Kältemischung. Der nicht hydrierte Anteil konnte durch Vakuum-destillieren nicht abgetrennt werden.

3. Weitere Versuche mit Platinoxyd führten auch nicht zu vollkommen hydrierten Produkten. Weder ein Erwärmen, noch wechselndes Zugeben von Ferrochlorid und anderen $Eisen_2$-Salzen ließen das Ziel erreichen. Dipropenylglykol scheint nur von ganz spezifisch wirkenden Katalysatoren hydriert zu werden. Von deren Ermittlung wurde aber Abstand genommen, weil auf Grund meiner übrigen, an diesem Körper vorgenommenen Untersuchungen zu erhoffen war, das racemische Glykol vom Bouveault[41]) zu bekommen vom Siedepunkt 115°/10 mm, das durch starkes Abkühlen in eine α = und β -Form getrennt werden kann. Der Schmelzpunkt der β-Form ist: 124° Die α-Form kristallisiert nicht.

---

[40]) B. 54_{121}.

[41]) Bull. Soc. chim. phys. [3] 35 629—653.

i) Reduktion von Benzaldehyd.

100 g Benzaldehyd mit 60 g verkupfertem Zinkstaub (22,5 g $CuSO_4$), 180 g Eisessig und 200 cm Äthylalkohol 5 Stunden unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben, 1 Stunde am Wasserbad erhitzt, die heiße Lösung vom unverbrauchten Zinkstaub abgenutscht, das Filtrat in viel Wasser gegossen, führt zur Abscheidung von Öl.

Das Öl wird abgetrennt, in etwas Äther aufgenommen, der noch vorhandene Benzaldehyd mit Natriumbisulfit als Bisulfit-Verbindung abgeschieden, abgenutscht, die Äther-Lösung — um eventuell vorhandene Benzoesäure zu entfernen — mit einer Natrium-Carbonat-Lösung gewaschen.

Der Äther dann abgedampft, das zurückbleibende Öl abgekühlt: gibt Kristalle. Diese aus absolutem Alkohol noch ein bis zwei mal umkristallisiert, geben bei vorsichtigem Abdampfen des Alkohols herrliche Kristalle vom Schmp. 137—138°. Bei stärkerem Abkühlen kommen nochmals Kristalle, die bedeutend niederer schmelzen — annähernd bei 114—119°.

Mehrmaliges Umkristallisieren hat zur Folge, daß der Schmp. 137° erreicht wird. Ebenso führt die Acetylierung der Kristalle vom Schmp. 119° zu Kristallen vom Schmp. 134°, d. h. es bildet sich bei der Reduktion des Benzaldehyds mit verkupfertem Zink in essigsaurer Lösung einheitlich die Meso-Form des Hydro-Benzoines.

Verbrennung von Hydrobenzoin Schmp. 137—138°:
0,1037 g Subst. : 0,2990 g CO_2; 0,0608 g H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$ (214,1) C gef. : 78,64 %; H gef. : 6,56 %.
C ber. : 78,47 %; H ber. : 6,58 %.

Verbrennung von Hydrobenzoin-Diacetat Schmp. 134°:
0,1420 g Subst. : 0,3759 g CO_2; 0,0786 g H_2O

$C_{18}H_{18}O_4$ (298,2) C gef. : 72,20 %; H gef. : 6,19 %.
C ber. : 72,43 %; H ber. : 6,10 %.

k) Ozonisieren von Hydrocinnamoin.

Es ist unbedingt notwendig, das Hydrocinnamoin-Diacetat mit Ozon zu behandeln. Das Hydrocinnamoin selbst ergibt neben Schmieren, Weinsäure nur in ganz geringer Ausbeute.

7 g Hydrocinnamoin mit 20 ccm Essigsäure-Anhydrid und 20 ccm Pyridin acetyliert gaben 10 g Diacetat vom Schmp. 124—125°[42]).

7 g Diacetat werden in 100 ccm Eisessig „Kahlbaum" gelöst und der Einwirkung ozonisierten Sauerstoffs ausgesetzt. 350 g Diacetat brauchen 96 g O_3; 7 g brauchen 1,92 g O_3. Das entspricht 800 ccm $n/_{10}$ Thiosulfat oder einer Einwirkungsdauer von 5 Stunden ozonisierten Sauerstoffes meiner Apparatur. Nach 6 Stunden war auch Brombeständigkeit erreicht.

Nun wurde die Lösung mit 2n-NaOH fast neutralisiert und mit Brom im Bomben-Rohr 4 Stunden auf 50° erhitzt.

Zur Oxydation brauchen 350 g Diacetat 2 Br_2 = 320 g Brom; 7 g Diacetat brauchen demnach 6,4 g Brom; die 1,5fache Menge d. Th., die ich anwandte, beträgt 10 g Brom.

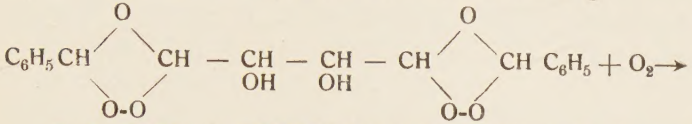
Nach dem Öffnen des Bomben-Rohrs wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das Brom weggekocht und die beim Abkühlen auskristallisierte Bonzoesäure abfiltriert. Dann wird nochmal auf die doppelte Menge verdünnt, das Filtrat schwach alkalisch gemacht, zur Verseifung des Diacetates 10 Minuten am Wasserbad erhitzt, dann angesäuert, mit Chlorcalcium im Überschuß versetzt, mit Ammoniak in der Hitze neutralisiert, hierauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht.

Die heiße Lösung läßt man erkalten und einige Tage stehen. Dann scheidet sich mesoweinsaures Calcium in Kristallen ab, die quadratische Form haben[43]).

[42]) J. Thiele, B. 32_{1296}, (1899).

[43]) Etwa noch vorhandene Benzoesäure fällt unter diesen Bedingungen nicht aus.

Die Benzoesäure, die nach der Gleichung:



C_6H_5 COOH + COOH CHOH CHOH COOH + C_6H_5 COOH

gleichzeitig als Spaltprodukt auftritt, konnte mit Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Spaltprodukt identifiziert werden.

350 g Hydrocinnamoin-Diacetat geben theoretisch 244 g Benzoesäure und 242 g weinsaures Calcium.

Gefunden wurden an Benzoesäure 4,5 g = 92,2 %, an mesoweinsaurem Calcium 2,226 g = 46 % d. Th.

Analyse des mesoweinsauren Calciums:

0,1266 g Subst. : 0,0284 g H_2O; 0,0710 g $CaSO_4$.

$CaC_4H_4O_6 \cdot 3\ H_2O$ (242)

H_2O gef. : 22,43 %; Ca gef. : 16,51 %

H_2O ber. : 22,31 %; Ca ber. : 16,53 %.

l) Hydrieren von Hydrocinnamoin.

5 g reinstes Hydrocinnamoin (mehrmals aus abs. Alkohol umkristallisiert)[44]) werden in 50 ccm Eisessig „Kahlbaum" aufgeschlämmt, in eine Schüttelbirne gefüllt; 0,2 bis 0,25 g Platinmohr zugegeben; nach dem Verdrängen der Luft mit H_2 geschüttelt. In dem Maße als Hydrierung stattfindet, geht das Hydrocinnamoin in Lösung. Ist Brombeständigkeit eingetreten, so wird die Lösung vom Platinmohr abgesaugt, erwärmt und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Das beim Erkalten ausfallende Rohprodukt wird aus wenig heißem abs. Äthyl-Alkohol, den man langsam verdunsten läßt, wiederholt umkristallisiert. Das meso- 1,6 — Diphenyl — 3,4 -dioxy-hexan stellt sehr schöne Kristalle dar, die rauten-ähnlich, derb, farblos sind und bei 132° (unkorr.) schmelzen.

[44]) Schmp. 153—154° (unkorr.).

Verbrennung:

0,0914 g Subst.; 0,2676 g Kohlensäure u. 0,0682 g Wasser.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,2) C gef. : 79,85 %; H gef. : 8,35 %
C ber. : 79,94 %; H ber. : 8,22 %.

Das neue Glykol ist sehr leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser.

Quantitativer Versuch: 5,8 g Hydrocinnamoin in Eisessig suspendiert, 14 Stunden lang mit Wasserstoff und Platin geschüttelt. Zur Regenerierung des Platinmohrs wurde dreimal mit Luft aktiviert.

Verbrauch:

1360 ccm H_2. Temperatur 22°, Barometer 715mm. Für 5,8 g Hydrocinnamoin berechnen sich: (44 800 · 5,8) : 266 = 975 ccm H_2.

Verbrauchter H_2 umgerechnet auf 0° und 760 mm:

$$V_0 = \frac{V\,P}{P_0\,(1+\alpha t)} = \frac{1360 \cdot 715 \cdot 273}{760 \cdot 295} = 1180\,\text{ccm}$$

Der Mehrverbrauch beruht auf Diffusion (14 Stunden) ungenauer Ablesung und Verbrennung des zur Aktivierung angewandten Sauerstoffes.

m) Diacetylverbindung des hydrierten Hydrocinnamoins.

1 g hydriertes Hydrocinnamoin in 3 g Pyridin gelöst, dazu unter Eis-Kühlung 3 g Essigsäure-Anhydrid gegeben. Einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen, auf Eis gegossen; der dabei ausfallende Körper gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig abs. Äthyl-Alkohol derbe, farblose Platten vom Schmp. 70° (unkorr.).

Die Verbrennung ergab:

0,0690 g Subst: 0,1886 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_4$ (354,2) C gef. : 74,55 %; H gef. : 7,46 %
C ber. : 74,53 %; H ber. : 7,40 %.

Der erhaltene Körper entspricht demnach der Diacetylverbindung des hydrierten Hydrocinnamoins.

Lebenslauf

Ich bin geboren am 11. Dezember 1901 in Hofolding bei München. Mein Vater Dr. Karl Rebel ist Geheimer Rat im bayerischen Finanzministerium. Volksschule und Gymnasium besuchte ich in München von 1908—1920. Infolge Überspringens der vorletzten Gymnasialklasse konnte ich die Universität schon 1920, statt erst 1921 beziehen.

In München hörte ich drei Semester lang, ohne mich für einen Beruf entschieden zu haben, philosophische und naturwissenschaftliche Fächer. Vom vierten Semester ab — Sommerhalbjahr 1922 — studierte ich ausschließlich Chemie.

Das Verbandsexamen legte ich ab im Juni 1923, das Doktorandum im Juni 1924.

Von da an, bis Mitte Mai 1926, arbeitete ich unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Kuhn an meiner Doktorarbeit.